

На правах рукописи



Орехов Максим Александрович

**Влияние локальных и коллективных  
флуктуаций на диффузию в жидкостях**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» на кафедре физики высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур РАН.

**Научный руководитель:** **Норман Генри Эдгарович**  
доктор физико-математических наук  
ФГАОУ ВО «НИУ "Высшая школа  
экономики"», главный научный сотрудник

**Официальные оппоненты:** **Маленков Георгий Георгиевич**  
доктор химических наук, профессор, ФГБУН  
Институт физической химии и электрохимии  
имени А. Н. Фрумкина Российской академии  
наук, главный научный сотрудник

**Рыльцев Роман Евгеньевич**  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБУН Институт металлургии Уральского  
отделения Российской академии наук,  
старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»

Защита состоится 25 марта 2020 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при ФГБУН Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, расположенном по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте  
ИФВД РАН <http://www.hppi.troitsk.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
к.ф.-м.н.



Валянская Т.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность и степень разработанности темы исследования.** Транспортные коэффициенты, наряду с термодинамическими свойствами, являются определяющими макроскопическими свойствами жидкости. Одним из них является коэффициент диффузии. Его значение влияет на подвижность частиц и на перенос массы при возникновении градиента концентрации.

Подвижность ионов в жидкости оказывает влияние на ионную проводимость [1], скорость диффузионно-контролируемых реакций [1, 2]. Исследование процессов диффузионно-контролируемой рекомбинации необходимо, например, для описания пробоя диэлектрика. В частности, это применяется в задачах изучения процессов в высоковольтном оборудовании [3]. Динамика ионов важна в биологических системах [4], мицеллярных растворах [5]. В последнее время возник интерес к системам с большой подвижностью ионов в связи с разработкой нового поколения аккумуляторов [6–8].

Основное направление исследования диффузии в жидкости на молекулярном уровне – это поиск общих теоретических механизмов диффузии в различных практически значимых системах. Большинство теоретических моделей диффузии, обладающих наибольшей предсказательной силой, основаны на континуальном описании жидкости. В их основе лежит гидродинамическое описание диффузии частицы в вязкой жидкости с некоторыми поправками. В частности, для описания диффузии в растворах электролитов вводится поправка, описывающая электростатическое взаимодействие ионов с молекулами растворителя [9, 10]. Другой подход заключается в вычислении эффективного радиуса диффундирующей частицы [11–13].

Применимость этих моделей для описания сложных неводных растворов остается под вопросом [14, 15]. Таким образом, существует пробел, заключающийся в отсутствии достаточно точных теоретических моделей диффузии, применимых для широкого спектра жидкостей и растворов.

С другой стороны, метод молекулярной динамики позволяет достаточно точно вычислить коэффициент диффузии жидкостей и растворов [16, 17]. Молекулярное моделирование активно используется для описания процессов переноса [5, 16, 18] и других свойств [19] вещества. Однако, для достижения высокой точности необходимо использовать достаточно сложный потенциал межатомного взаимодействия. Такие потенциалы являются требовательными к вычислительным ресурсам. Таким образом, существует проблема повышения вычислительной эффективности и точности расчетов коэффициентов диффузии методом молекулярной динамики.

На молекулярном уровне диффузия представляет собой случайный процесс движения частиц жидкости. Вследствие этого диффузия связана с флуктуациями. При этом влияние на процесс диффузии оказывают, в том числе, коллективные флуктуации [20]. Они непосредственно связаны с гетерогенностью, которая активно изучается применительно к биологическим системам [21] и стеклам [22]. Важным аспектом описание динамики жидкости является описание гидродинамики [23].

### **Цели и задачи:**

1. Молекулярно-динамический расчет коэффициентов диффузии ионов в Леннард-Джонсовской жидкости и воде. Проверка корректности путем самосогласованного расчета коэффициентов диффузии несколькими методами.

2. Анализ молекулярно-динамических траекторий для выявления коллективного движения частиц и флуктуаций координационных чисел. Построение теоретической модели диффузии на основе данных расчетов, а также анализ областей применимости построенной модели.

3. Проведение молекулярно-динамических расчетов и построение теоретической модели дисперсии коэффициента самодиффузии в простой жидкости, определяемого по траекториям частиц конечной длительности.

4. Оптимизация молекулярно-динамических расчетов коэффициентов самодиффузии в жидкости с использованием многомасштабного подхода.

5. Разработка методики учета кулоновского взаимодействия при применении многомасштабного подхода к расчетам коэффициента диффузии ионов в жидкости.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

1. Показано, что на зависимости коэффициента диффузии иона в жидкости от его радиуса могут наблюдаться множественные максимумы.

2. На основе анализа молекулярно-динамических траекторий построена модель, описывающая максимумы на зависимости коэффициента диффузии иона от его размера. Этот результат обновляет существовавшие ранее теоретические модели диффузии ионов в жидкости.

3. Получена и верифицирована формула для дисперсии коэффициента самодиффузии в жидкости. Описано влияние гидродинамических эффектов.

4. На основе описания влияния гидродинамики на дисперсию коэффициента самодиффузии сформулирован подход, позволяющий выделить гидродинамические флуктуации и повысить точность расчетов коэффициента самодиффузии в жидкости.

5. Для описания диффузии ионов в жидкости помимо вклада гидродинамики необходимо учитывать кулоновские эффекты. Показано, что суммарный вклад гидродинамических и кулоновских эффектов не зависит от размера иона. Это позволяет применить многомасштабный подход к расчетам зависимости коэффициента диффузии ионов от размера иона.

**Научная значимость работы** заключается в полученных новых эффектах, связанных с процессами диффузии в жидкости. Показано, что возможно резкое увеличение коэффициента диффузии иона в жидкости при определенном размере иона. Описано влияние гидродинамических коллективных эффектов на дисперсию коэффициента самодиффузии. Численные результаты обобщены построенными теоретическими моделями.

**Практическая значимость работы.** Построенная в данной диссертации теоретическая модель диффузии ионов может быть использована для ана-

лиза кинетики реакций и переноса заряда в электролитах. Результаты могут быть использованы для повышения точности молекулярно-динамических расчетов диффузии в жидкости. Проблема предсказания коэффициентов диффузии в жидкости имеет большое практическое значение в связи с разработкой аккумуляторов, трансформаторов.

**Методология и методы исследования.** Использовался метод классической молекулярной динамики. Для расчетов диффузии применены методы Эйнштейна-Смолуховского и Грина-Кубо. Для описания диффузии проводился анализ флуктуаций координационных чисел частиц жидкости и коллективных течений. Расчеты выполнены в программном пакете LAMMPS на ведомственных суперкомпьютерах МСЦ РАН и ОИВТ РАН.

На основе полученных из молекулярной динамики данных проводилось построение оригинальных теоретических моделей. Они позволили обобщить и независимо подтвердить полученные результаты. Использовались методы теории вероятностей и статистической физики.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Зависимость коэффициента диффузии иона от радиуса иона в воде и Леннард-Джонсовской системе имеет множественные максимумы.
2. Максимумы на зависимости коэффициента диффузии иона от его размера получены как в молекулярно-динамическом расчете, так и в теоретической модели. Определена природа этих максимумов. Они вызваны флуктуациями локального окружения иона.
3. Дисперсия коэффициента самодиффузии в простой жидкости, определяемого по траекториям частиц конечной длительности, пропорциональна квадрату коэффициента самодиффузии. Вклад гидродинамических эффектов в флуктуации самодиффузии увеличивается с увеличением размера системы.
4. Применение многомасштабного подхода путем разложения коэффициента самодиффузии на компоненты, отвечающие вкладу локальных и гидродинамических эффектов повышает точность расчетов. Локальные эффекты вы-

числяются из молекулярной динамики, а гидродинамические аналитически.

5. Общий вклад кулоновских и гидродинамических эффектов в коэффициент диффузии иона в жидкости не зависит от размера иона.

**Степень достоверности.** Количественное согласие расчетов коэффициента диффузии различными методами позволяет говорить о достоверности численных результатов.

Основные эффекты получены в численных расчетах для различных систем с разным описанием потенциала межатомного взаимодействия.

Молекулярно-динамические расчеты подтверждены построенными теоретическими моделями. Данные модели дают качественные предсказания эффектов, полученных в диссертации, независимо от численных расчетов.

Кроме того, проведена верификация результатов сравнением с литературными экспериментальными данными. Показано хорошее согласие расчетов, теории и имеющихся экспериментальных данных.

**Аппробация результатов.** Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: 57, 58, 59, 60, 61 научные конференции МФТИ (Москва, 2014-2018), Научно-координационная Сессия "Исследования неидеальной плазмы" (Москва, 2015), Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования (Новый Афон, Абхазия, 2015, 2018), Международная конференция-конкурс молодых физиков (Москва, 2019), Workshop on Complex Systems of Charged Particles and their Interaction with Electromagnetic Radiation (Москва, 2015), Research Workshop Nucleation Theory and Applications (Дубна, 2015, 2016), Russian-Japanese Symposium on Computational Materials and Biological Sciences (Худжанд, Таджикистан, 2016), 7-th School-Conference on Atomistic Simulation of Functional Materials (Москва, 2018), Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter March (Приэльбрусье, Россия 2015, 2019), International Conference on Equations of State for Matter (Приэльбрусье, Россия 2016, 2018), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Санкт-Петербург, 2019), Path Integral Quantum Mechanics: From the Basics to

the Latest Developments (Lausanne, Switzerland 2018), USA-Russia Workshop on Phase Transitions in Fluids and Plasma (University of Maryland, USA, 2017)

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 20 печатных работах, из них 7 статей в журналах из списка ВАК.

**Личный вклад автора.** Все положения выносимые на защиту получены лично автором. Автором самостоятельно построены теоретические модели, описывающие и подтверждающие наиболее интересные эффекты, полученные в диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 97 страниц, включая 40 рисунков. Библиография включает 100 наименований.

## Содержание работы

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

**В первой главе** проводится обзор литературы. Обсуждается применение метода молекулярной динамики, в частности, для описания диффузии в жидкости. Отдельно рассмотрено влияние конечного размера системы на результаты расчетов. Рассматриваются различные теоретические модели механизмов диффузии в жидкости. В частности, модели, основанные на формуле Стокса-Эйнштейна. Обсуждаются модели диффузии ионов в жидкости, использующие электростатическое трение. Показано, что, согласно существующим моделям, зависимость коэффициента диффузии иона в жидкости от его радиуса должна содержать один максимум.

**Во второй главе** рассматриваются эффекты, связанные с локальными



флуктуациями конфигурации ближайших соседей частицы в жидкости. Особое внимание уделяется ионам в жидкости. Основным результатом данной главы является обнаружение множественных максимумов на зависимости коэффициента диффузии иона в жидкости от радиуса иона. Данный результат получен из молекулярно-динамических расчетов и построенной теоретической модели. Результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

В разделе 2.1 обсуждаются молекулярно-динамические расчеты коэффициентов диффузии ионов в жидкости. Рассмотрены ионы в Леннард-Донсовской жидкости и воде.

Параметризация потенциала для иона в Леннард-Джонсовской жидкости соответствует иону в жидком ксеноне. На зависимости коэффициента диффузии иона от размера иона обнаружены множественные максимумы (рис. 1,А). Для подтверждения общности полученного результата были проведены расчеты диффузии ионов в воде. Использовались две различных модели воды и потенциала взаимодействия иона с молекулами воды для исключения зависимости результатов от потенциала межатомного взаимодействия. Рассмотрены SPC/E и TIP4P/2005 модели воды. Полученные зависимости коэффициентов диффузии ионов от размера иона содержат множественные максимумы. Результаты для модели SPC/E приведены на рис. 1,В.

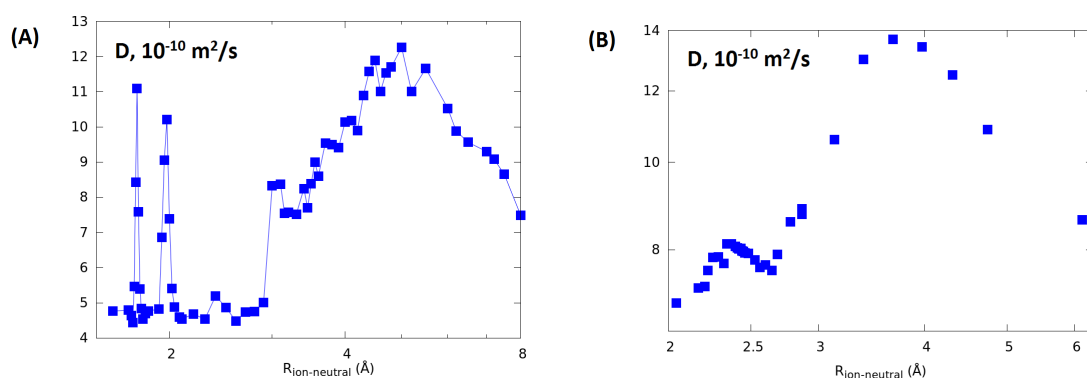


Рис. 1. Зависимости коэффициента диффузии иона от размера иона в жидком ксеноне (А) и воде (В) по данным молекулярной динамики.

Существующие теоретические модели диффузии ионов в жидкости пред-

сказывают наличие единственного максимума на зависимости коэффициента диффузии иона от его размера. Множественные максимумы, полученные в молекулярно-динамическом расчете не могут быть объяснены данными моделями.

В разделе 2.2 проводится построение теоретической модели для описания полученного в молекулярно динамических расчетах эффекта. Используется разложение коэффициента диффузии на движение, связанное с перестройками сольватной оболочки и движение вместе с оболочкой как единого целого. Показано, что движение вместе с оболочкой слабо зависит от размера иона, а увеличение коэффициента диффузии связано с флуктуациями оболочки.

Известно, что вокруг иона в жидкости образуется сольватная оболочка. Движение иона складывается из движения иона вместе с сольватной оболочкой и движения с изменением структуры оболочки. Полное значение коэффициента диффузии является суммой компонент отвечающих этим режимам диффузии

$$D = D_{coll} + D_{struct}. \quad (1)$$

Это разложение активно используется для описания диффузии ионов в жидкости [16, 25–27]. Схематическое изображение режимов диффузии представлено на рис. 2.

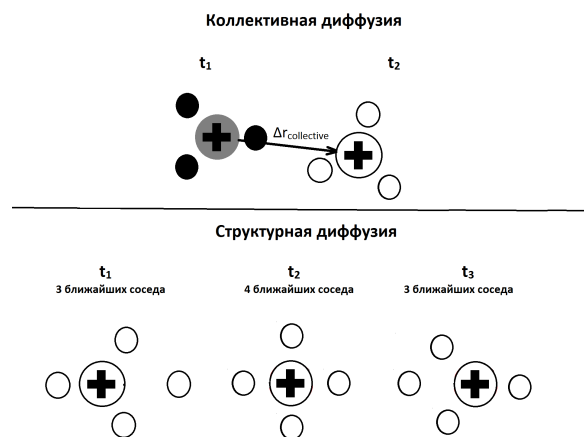


Рис. 2. Схематическое изображение различных режимов диффузии. Вверху — движение иона вместе с сольватной оболочкой, внизу — движение с изменением структуры оболочки.

Коэффициент диффузии иона вместе с сольватной оболочкой слабо зави-

сит от радиуса иона. Этот режим диффузии не может приводить к возникновению максимумов диффузии. Это показано с использованием модели HSK [12]. В данной модели предполагается, что ион диффундирует вместе с оболочкой. Коэффициент диффузии вычисляется по формуле Стокса-Эйнштейна с использованием радиуса сольватной оболочки, получаемого из термодинамических соображений.

Итоговая оценка коэффициента коллективной диффузии иона с оболочкой представлена на рис. 3. Модель HSK хорошо согласуется с результатами молекулярно-динамических расчетов диффузии ионов в жидком ксеноне вне областей аномальных максимумов. Наблюдающиеся в молекулярной динамике максимумы коэффициента диффузии вызваны вторым механизмом диффузии: диффузией с флуктуациями сольватной оболочки.

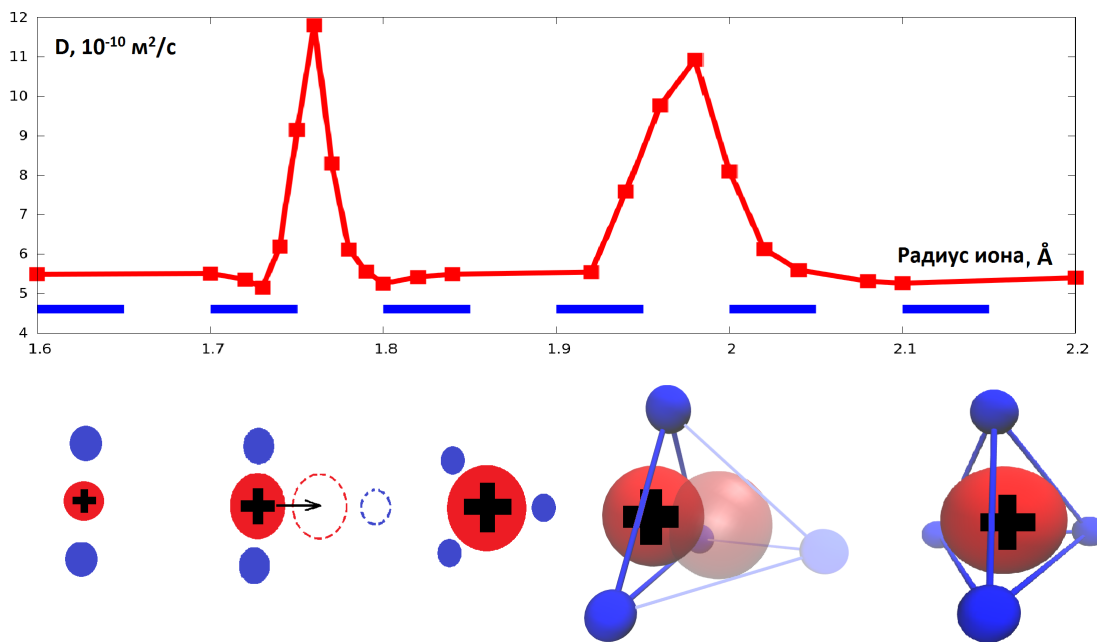


Рис. 3. Красными точками показана зависимость коэффициента диффузии иона от его радиуса в жидком ксеноне по данным молекулярной динамики. Синяя пунктирная линия — оценка коэффициента диффузии сольватной оболочки с ионом в модели HSK [12]. Ион и его оболочка при различных размерах иона показаны снизу. Сольватная оболочка метастабильна в области максимумов в силу увеличения координационного числа. Связи между атомами на картинке не имеют физического смысла и показаны для улучшения восприятия.

Данные флуктуации возникают только при определенном размере иона. При увеличении размера иона увеличивается число его ближайших соседей. Такое увеличение происходит при некотором переходном размере иона, при котором в сольватную оболочку добавляется еще одна частица. Это приводит к понижению устойчивости оболочки и возникновению флуктуаций оболочки. Увеличение координационного числа иона наблюдается при размерах иона, соответствующих максимумам диффузии, как показано на рис. 3. Это объясняет наличие множественных максимумов.

На основе связи флуктуаций оболочки и координационного числа иона построена количественная теория диффузии, учитывающая наличие множественных максимумов диффузии. Она основана на средних временах  $\tau_i$  между сменами координационного числа с  $i$  на  $i + 1$  при флуктуации оболочки и среднем смещении иона при этом  $h_i$ . Коэффициент диффузии, связанный с флуктуациями сольватной оболочки определяется соотношением

$$D_{struct} = (1/6) \sum_i h_i^2 / \tau_i. \quad (2)$$

Использование соотношений (1) и (2) совместно с моделью HSK, для описания коллективной диффузии, позволяет количественно оценить значение коэффициента диффузии иона при различных размерах иона.

В разделе 2.3 проведено сравнение построенной теории, молекулярно-динамических расчетов и имеющихся в литературе экспериментальных данных. Показано, что они находятся в хорошем количественном согласии (рис. 4).

На рис. 4 помимо итоговых предсказаний модели диффузии показаны отдельные компоненты суммы (2). Каждой компоненте соответствует отдельный максимум. В области малых размеров иона они разделяются и поэтому видны в итоговой сумме. При большем размере иона отдельные максимумы начинают перекрываться. Они сливаются в один большой максимум, который обычно обсуждается в литературе. При увеличении иона больше некоторого размера, зависящего от конкретной жидкости, предложенная модель переста-

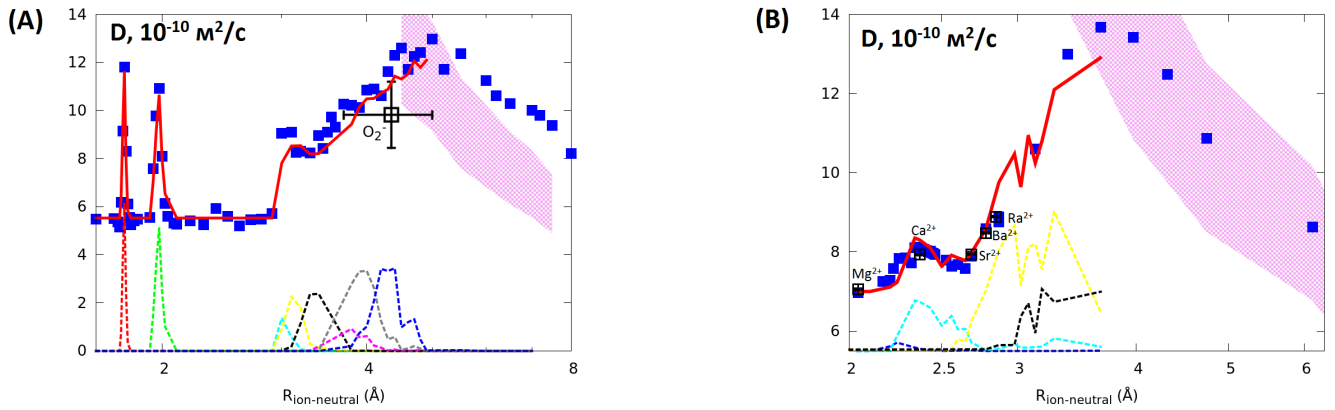


Рис. 4. Зависимости коэффициента диффузии иона от размера иона в жидком ксеноне (А) и воде (В). Синими квадратами показаны данные молекулярно-динамических расчетов. Красная линия — теоретическая модель. Пунктирные линии — различные компоненты суммы (2) в теоретической модели. Фиолетовая область — расчет по формуле Стокса-Эйнштейна. Черные квадраты — экспериментальные данные из работ [12, 24]

ет работать. Однако, для ионов такого размера достаточно хорошо работает формула Стокса-Эйнштейна.

Согласие с данными эксперимента по диффузии ионов в жидком ксеноне подтверждает корректность использованной модели. Экспериментальные данные по диффузии ионов в воде соответствуют области малых размеров иона. Аномальный максимум хорошо согласуется с экспериментом (рис. 4 В). Это подтверждает наличие эффекта.

В разделе 2.4 обсуждаются причины невозможности описания обнаруженной аномалии существующими теоретическими моделями и ограничения на новую модель. Показано, что существующие модели позволяют описывать системы с достаточно слабым взаимодействием иона с молекулами жидкости. С другой стороны, построенная модель наоборот подходит для описания систем с более сильным взаимодействием между молекулами и ионом.

Согласно предложенной в данной работе модели, на зависимости коэффициента диффузии иона от его радиуса должно наблюдаться множество максимумов. Однако, во многих жидкостях, наблюдается только один максимум. Он

описывается большинством теоретических моделей диффузии. Наличие только одного максимума объясняется тем, что множество максимумов перекрывается. В результате их наложения они сливаются в один большой максимум.

Разделение различных максимумов происходит когда сольватная оболочка достаточно стабильна, и увеличение координационного числа происходит только при определенном размере иона. Сольватная оболочка более устойчива при более сильном взаимодействии иона с молекулами жидкости. Это взаимодействие включает в себя кулоновское взаимодействие, которое сильнее на малых расстояниях. Следовательно, малые ионы имеют более устойчивые сольватные оболочки. Проявление множественных максимумов происходит при малом размере иона и в системах с достаточно сильным взаимодействием. По этой причине в диссертации проведено рассмотрение двухвалентных ионов в воде и ионов в жидких инертных газах, достаточно сильно взаимодействующих с окружением.

Существующие теоретические модели ограничены рассмотрением систем с достаточно слабым взаимодействием иона с окружающей жидкостью. С другой стороны, построенная в данной диссертации теоретическая модель отвечает системам с более сильным взаимодействием иона с окружающей жидкостью и, таким образом, дополняет существующие теоретические модели. При большом размере иона взаимодействие иона с окружающей жидкостью становится достаточно слабым, и возможно нарушение предложенной модели.

**В третьей главе** рассматривается влияние коллективных эффектов на коэффициент самодиффузии и его дисперсию в системах конечного размера. Построена теория и получена формула, описывающая дисперсию коэффициента самодиффузии, рассчитываемого в молекулярной динамике по траекториям частиц конечной длительности. Результаты молекулярно-динамических расчетов находятся в хорошем согласии с полученной формулой. Наиболее интересным следствием построенной теории является зависимость дисперсии коэффициента диффузии от размера системы. Показано, что она связана с коллективными

эффектами. Данный результат можно применить для повышения точности молекулярно-динамических расчетов.

В разделе 3.1 проводится теоретическое описание дисперсии коэффициента самодиффузии в жидкости. Теория основана на соотношении Эйнштейна

$$\langle \Delta r^2 \rangle = 6D\Delta t, \quad (3)$$

где  $\langle \dots \rangle$  – усреднение по времени и частицам,  $\Delta r^2$  – среднеквадратичное смещение частиц,  $D$  коэффициент самодиффузии,  $\Delta t$  – время рассмотрения процесса диффузии. При рассмотрении конечного числа частиц  $N$  и конечной длины траектории  $t$ , усреднение должно проводиться путем суммирования некоррелированных смещений всех рассматриваемых частиц на протяжении рассматриваемого промежутка времени. Это приводит к формуле

$$\sum_{t_j=0}^{t-\Delta t} \sum_{i=1}^N (r_i(t_j + \Delta t) - r_i(t_j))^2 / N\tau = 6D\Delta t, \quad (4)$$

где  $r_i(t_j)$  – координаты частицы  $i$  в момент времени  $t_j$ ,  $\tau = t/t_{corr}$  – количество некоррелированных отрезков времени. Двойное суммирование отвечает усреднению по отрезкам времени и всем частицам. Согласно данной формуле коэффициент самодиффузии  $D$  выражен через значения смещений частиц  $r_i(t_j + \Delta t) - r_i(t_j)$ , которые являются случайными величинами. Следовательно, коэффициент самодиффузии сам является случайной величиной, для которой определены среднее значение  $\langle D \rangle$  и дисперсия  $\sigma_D^2$ .

Из уравнений (3), (4) и нормального распределения смещений частиц получено соотношение, связывающее коэффициент самодиффузии и его флуктуации

$$\sigma_D = \sqrt{2/N\tau} \langle D \rangle. \quad (5)$$

Среднее значение коэффициента самодиффузии  $\langle D \rangle$  существенно зависит от размера системы на нанометровых масштабах. Для системы с периодическими граничными условиями зависимость описывается соотношением [28]

$$\langle D_L \rangle = D_\infty - \xi kT / 6\pi\eta L, \quad (6)$$

где  $\langle D_L \rangle$  коэффициент диффузии в системе объема  $L^3$ ,  $D_\infty$  коэффициент диффузии, в системе бесконечного размера,  $\xi \approx 2.8$  - числовая константа,  $\eta$  — вязкость жидкости,  $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана.

Подставим значение  $\langle D \rangle$  в формулу (5) и получим итоговое соотношение, связывающее коэффициент самодиффузии и его флуктуации

$$\sigma_D \propto \langle D \rangle / \sqrt{Nt} = (D_\infty - \xi kT / 6\pi\eta L) / \sqrt{Nt}. \quad (7)$$

По мере увеличения размера системы поправка (6), которая компенсирует отсутствие в малой системе гидродинамических эффектов уменьшается. Это приводит к увеличению расчетного коэффициента самодиффузии  $D_L$  в силу возникновения гидродинамических эффектов в численном расчете. Флуктуации самодиффузии увеличиваются пропорционально коэффициенту диффузии. Следовательно, с ростом размера системы возрастает влияние гидродинамических эффектов не только на коэффициент диффузии но и на его дисперсию.

Для качественного описания влияния размера системы на дисперсию коэффициента диффузии необходимо рассмотреть два возможных режима движения частицы в жидкости. Частица может либо двигаться меняя конфигурацию окружающих частиц, либо двигаться вместе с ними. Коллективные движения групп атомов могут быть описаны, как гидродинамические течения и вихри [20, 29, 30].

Визуализация коллективных движений показана на рис. 5. Группы векторов отвечают коллективным течениям [20, 30, 31]. Коллективные гидродинамические течения возникают только в системах большого размера. Например, коллективное движение тысяч частиц невозможно в системе с сотнями частиц.

Гидродинамические потоки случайным образом возникают в некоторых регионах вычислительной ячейки (рис. 5). Их возникновение связано со случайным характером движения частиц. Коэффициент диффузии частиц выше в этих областях в силу дополнительных коллективных движений. С другой стороны, коэффициент диффузии меньше в областях, где такие движения отсутствуют.



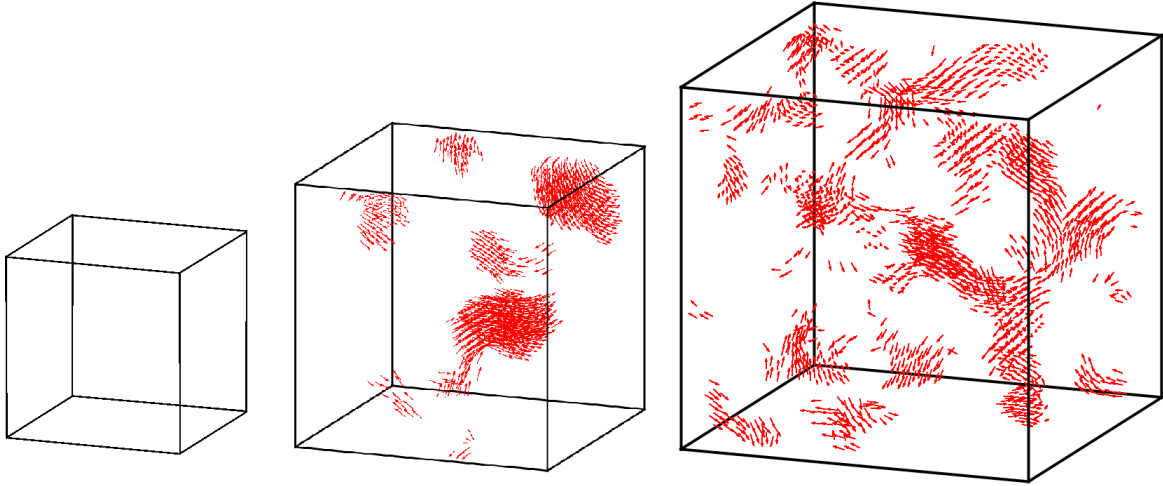


Рис. 5. Визуализация усредненного смещения частиц  $\langle \Delta \vec{R} \rangle$  Леннард-Джонсовской жидкости внутри сферы радиуса  $R=5\sigma_{LJ}$ , которые превосходят  $1.8 \sigma_{LJ}$  в течение времени  $t=80 \sqrt{m\sigma_{LJ}^2/\varepsilon}$ . Группы стрелок относятся к областям коллективного движения частиц. Показаны результаты для систем разного размера. Метод визуализации взят из [20].

ют. Таким образом, возникает существенный разброс значений коэффициента диффузии в вычислительной ячейке. Такие пространственные гидродинамические флуктуации увеличивают дисперсию коэффициента диффузии. Коллективные движения такой амплитуды не возникают в малых системах (рис. 5). Таким образом, дисперсия коэффициента диффузии в пересчете на одну частицу меньше в малой вычислительной ячейке.

В разделе 3.2 проведено сравнение построенной теоретической модели (7) с результатами молекулярно-динамических расчетов флуктуаций коэффициента самодиффузии. Наблюдается хорошее согласие теоретической модели и молекулярно-динамических расчетов.

Проведено сравнение для самодиффузии воды, Леннард-Джонсовской жидкости. Согласие расчетов и модели для самодиффузии в воде и Леннард-Джонсовской жидкости находится в пределах случайной погрешности молекулярно-динамического расчета (рис. 6, А). Дополнительно проведено сравнения для коэффициента диффузии ионов  $Ca^{2+}$  в воде. Для них имеются незначительные

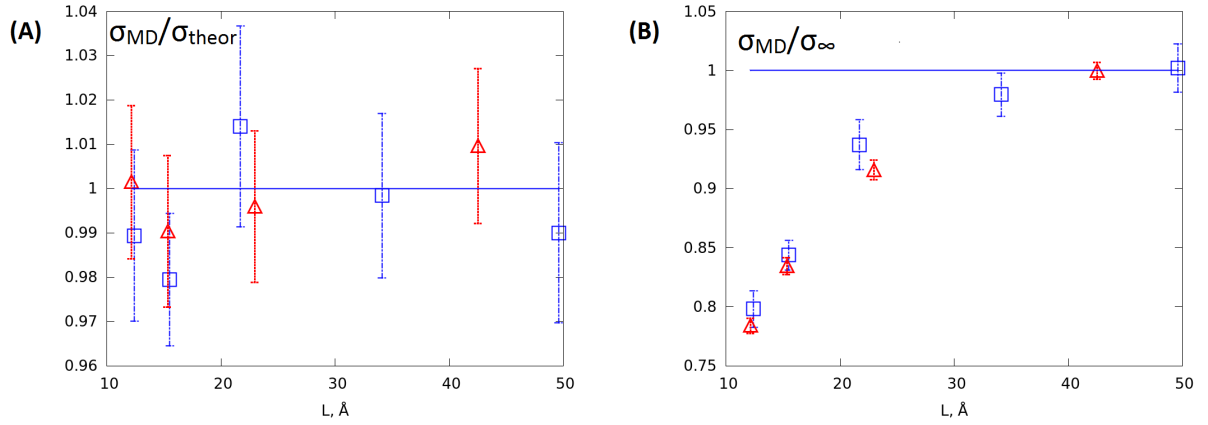


Рис. 6. (А) Зависимость отношения  $\sigma_{MD}/\sigma_{theor}$  от размера системы  $L$ , где  $\sigma_{MD}$  — флуктуации по данным молекулярной динамики,  $\sigma_{theor}$  — флуктуации по данным теоретической модели (7). (В) Зависимость отношения  $\sigma_{MD}/\sigma_{\infty}$ , где  $\sigma_{\infty}$  — флуктуации при наибольшем рассмотренном размере системы,  $\sigma_{MD}$  — флуктуации в расчете на одну частицу. Квадратами показаны расчеты в воде, треугольниками в Леннард-Джонсовской жидкости.

отклонения. Согласно рис. 6, В флуктуации коэффициента диффузии отдельной частицы увеличиваются с увеличением размера системы. Данный результат также наблюдается для ионов  $Ca^{2+}$  в воде.

В разделе 3.3 построенная теория флуктуаций коэффициента самодиффузии используется для повышения точности молекулярно-динамических расчетов диффузии в жидкости. Для этого используется формула (6), которая позволяет разделить коэффициент диффузии макроскопической системы на слагаемое, отвечающее диффузии в системе малого размера  $L$ , и аналитическую поправку. Значение данных слагаемых зависит от  $L$ . При уменьшении размера моделируемой системы  $L$ , увеличивается вклад аналитической поправки и уменьшается величина  $D_L$ , рассчитываемая из молекулярной динамики.

Чтобы выбрать оптимальное разбиение и соответствующий ему оптимальный размер системы, нужно наложить дополнительное ограничение. Пропорционально увеличению длины траектории и числа частиц в системе увеличивается вычислительная сложность задачи. Оптимизацию методики расчета целесообразно проводить при фиксированной вычислительной сложности. Это означает,

что нужно фиксировать произведение  $N \times t$ . В результате, согласно формуле (7), с уменьшением размера системы будет уменьшаться дисперсия коэффициента диффузии, а значит, увеличиваться точность расчета.

Таким образом, для достижения наибольшей точности молекулярно-динамического расчета коэффициента диффузии целесообразно использовать разложения коэффициента диффузии по формуле (6) и проводить молекулярно-динамические вычисления величины  $\langle D_L \rangle$  для систем малого размера порядка одного нанометра, содержащих порядка  $10^2$  молекул.

**В четвертой главе** рассматривается применение полученных результатов для вычисления коэффициентов диффузии в жидкости. Результаты второй главы применяются для оценки коэффициентов диффузии ионов различных размеров на основе свойств их сольватных оболочек. Результаты третьей главы применяются для повышения точности расчетов зависимостей коэффициентов диффузии ионов в жидкости от размера ионов и их концентрации.

В разделе 4.1 показано, как учет влияния локальных флуктуаций на диффузию ионов в жидкости позволяет эффективно находить ионы с большим значением коэффициента диффузии без выполнения длительных расчетов. Используются результаты второй главы. Основная идея заключается в том, что максимум на зависимости коэффициента диффузии иона от его радиуса наблюдается для конфигураций соответствующих переходным значениям координационных чисел иона. Определение размеров иона, соответствующих увеличению координационного числа, позволяет выделить ионы с большим значением коэффициента диффузии.

В разделе 4.2 обсуждаются способы увеличения точности расчетов коэффициентов диффузии путем избавления от коллективных флуктуаций в системе. Для этого предлагается уменьшить размер вычислительной ячейки и проводить вычисления с небольшим числом частиц, а коллективные эффекты учитывать с использованием аналитической поправки к результатам расчетов. Это позволит повысить точность в соответствии с результатами раздела 3.3. Основ-

ная проблема данного подхода заключается в точном вычислении аналитической поправки. Данную проблему можно обойти в случае расчета зависимостей коэффициентов диффузии ионов в жидкости от размера иона. Показано, что данная поправка не зависит от размера иона. Таким образом, ее можно рассчитать для одного из радиусов иона путем экстраполяции расчетов диффузии в системах различного размера к бесконечной системе. Далее полученная поправка применяется к результатам расчетов ионов всех радиусов в малой системе. Это позволяет учесть влияние конечного размера системы без использования аналитической формулы (6), в которой не учтены кулоновские эффекты.

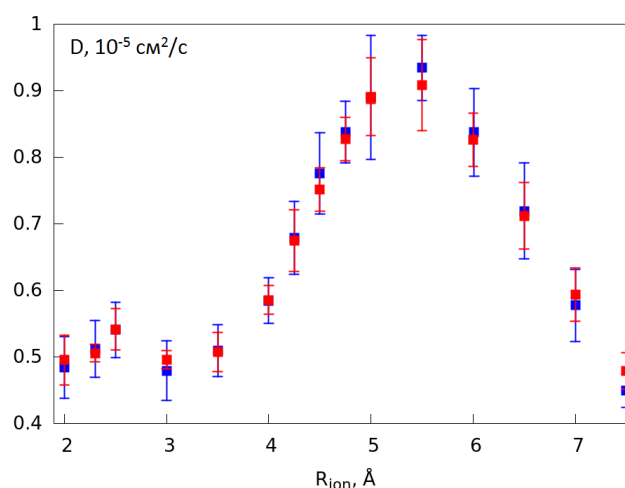


Рис. 7. Зависимость коэффициента диффузии иона от размера катиона в водном растворе. Красные точки соответствуют малой вычислительной ячейке с 343 молекулами воды и 7 катионами. Синие точки соответствуют большой вычислительной ячейке с 8000 молекулами воды и 160 катионами. Результаты смещены на константу, не зависящую от размера иона. Масштаб крестов ошибок увеличен, реальная погрешность не превышает размер точек.

Зависимость коэффициента диффузии положительных ионов от размера иона в водном растворе представлена на рис. 7. Результаты расчетов смещены на константу не зависящую от размера иона для учета влияния размера системы. Большая система содержит 8000 молекул  $H_2O$  и 160 катионов. Она моделировалась 90 пикосекунд. Система малого размера содержит 343 молеку-

лы  $H_2O$  и 7 катионов. Она моделировалась 2070 пикосекунд. Вычислительная сложность этих двух расчетов совпадает. При этом кресты ошибок меньше, для системы меньшего размера.

**В Заключение** кратко приводятся основные результаты работы.

В диссертации рассмотрены механизмы самодиффузии и диффузии ионов в жидкости. Результаты работы получены из молекулярной динамики и обобщены разработанными теоретическими моделями. Проведена верификация сравнением построенных моделей, численных расчетов и экспериментальных данных из литературы. В результате сформулированы следующие выводы:

1. Показано, что на зависимости коэффициента диффузии иона от радиуса иона в воде и Леннард-Джонсовской жидкости могут присутствовать множественные максимумы. Они не согласуются с существующими теоретическими моделями.

2. Построена теоретическая модель диффузии ионов в жидкости. Данная модель описывает обнаруженные максимумы на зависимости коэффициента диффузии иона от его радиуса. Они объясняются флуктуациями локального окружения диффундирующей частицы.

3. Построена теоретическая модель дисперсии коэффициента самодиффузии в жидкости, определяемого по траекториям частиц конечной длительности. Дисперсия пропорциональна квадрату среднего значения коэффициента диффузии. Показано, что зависимость дисперсии коэффициента самодиффузии в жидкости от размера системы связана с коллективными гидродинамическими флуктуациями.

4. Теоретическая модель дисперсии самодиффузии использована для оптимизации расчетов коэффициента самодиффузии с использованием многомасштабного подхода. Для этого проводится разложение коэффициента самодиффузии на вклады гидродинамических эффектов и локальных эффектов. Вклад локальных эффектов вычисляется методом молекулярной динамики с малым числом частиц ( $10^2$ ). Это позволяет повысить точность расчетов.

5. Вклад в значение коэффициента диффузии ионов в жидкости, учитывающий кулоновские и гидродинамические эффекты не зависит от размера иона. Вычисление данного вклада для одного размера иона и применение его к ионам различных размеров позволяет повысить вычислительную эффективность расчетов диффузии ионов в жидкости.

## Публикации автора по теме исследования

- Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. Особенности поведения окружения при диффузии ионов в жидкости // *Журн. физ. химии.* — 2019. — Т. 93, № 8 — С. 1123-1129
- Норман Г.Э., Орехов М.А. Влияние флуктуаций на диффузию в растворах // *Физическое образование в вузах.* — 2019. — Т. 25, № 2С — С. 143С
- Lankin A., Orekhov M. Diffusion regime of ion recombination in liquid // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2018. — Vol. 946. — P. 012123.
- Orekhov M. A. Fluctuation enhancement of ion diffusivity in liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2017. — Vol. 19. — P. 32398–32403.
- Ланкин А.В., Норман Г.Э., Орехов М.А. Свойства сольватных оболочек и подвижность ионов по данным молекулярной динамики // *Журн. физ. химии.* — 2016. — Т. 90, № 5 — С. 710-716
- Lankin A. V., Orekhov M. A. Effect of sharp maximum in ion diffusivity for liquid xenon // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2016. — Vol. 774. — P. 012035.
- Lankin A. V., Norman G. E., Orekhov M. A. Temporal and spatial properties of ion solvation in simple liquids // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2015. — Vol. 653. — P. 012155.

## Список литературы

1. Atkin P., Paula J. [Physical chemistry](#). — Oxford University Press, 2006. — P. 1072.
2. Zessoules N., Brinkerhoff J., Thomas A. // [J. Appl. Phys.](#) — 1963. — Vol. 47, no. 1. — P. 43-52.
3. Apfelbaum M.S., Syrovatka R.A., Vladimirov V.I. // [J.Phys.:Conf. Ser.](#) — 2019. — Vol. 1147. — P. 012120.
4. Yellen G. The voltage-gated potassium channels and their relatives // [Nat. Rev. Neurosci.](#) — 2002. — Vol. 419, no. 6902. — P. 35–42.
5. Volkov N. A., Divinskiy B. B., Vorontsov-Velyaminov P. N., Shchekin A. K. // [Colloids Surf.](#) — 2015. — Vol. 480, — P. 165-170.
6. Castiglione F. et al. // [J. Phys. Chem. Lett.](#) — 2011. — Vol. 2, no. 3. — P. 153–157.
7. Deshpande A. et al. // [J. Phys. Chem. C.](#) — 2013. — Vol. 117. — P. 25343–25351.
8. Ong M.T. et al. // [J. Phys. Chem. B.](#) — 2015. — Vol. 119, no. 4. — P. 1535–1545.
9. Hubbard J. B., Onsager L. // [J. Chem. Phys.](#) — 1977. — Vol. 67, no. 1977. — P. 4850–4857.
10. Biswas R., Roy S., Bagchi B. // [Phys. Rev. Lett.](#) — 1995. — Vol. 75, no. 6. — P. 1098–1101.
11. Atkins K. R. // [Physical Review](#). — 1959. — Vol. 116, no. 6. — P. 1339–1343.
12. Hilt O., Schmidt F., Khrapak A. G. // [IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.](#) — 1994. — Vol. 1, no. 4. — P. 648–656.
13. Храпак А. Г. // [Письма в ЖЭТФ](#). — 2007. — Т. 86, № 4. — С. 282.
14. Wamba K. et al. // [Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.](#) — 2005. — Vol. 555, no. 1-2. — P. 205–210.
15. Buss H.G. et al. // [ACS Energy Lett.](#) — 2017. — Vol. 2 — P. 481–487.
16. Liu H., Maginn E. // [J. Chem. Phys.](#) — 2013. — Vol. 139, no. 11. — P. 114508
17. Smirnov V.S., Kislenco S.A. // [ChemPhysChem](#). — 2019. — Vol. 20. — P. 1–8
18. Feng G., Chen M., Bi S., Goodwin Z.A.H., Postnikov E.B., Brilliantov N., Urbakh M., Kornyshev A.A. // [Phys. Rev. X](#) — 2019. — Vol. 9 — P. 021024.

19. Shevkunov S.V. et al. // *Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 310 — P. 97-107.
20. Anikeenko A. V., Malenkov G. G., Naberukhin Y. I. // *J. Chem. Phys.* — 2018. — Vol. 148. — P. 094508.
21. Akimoto T., Barkai E., Saito K. // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Vol. 117, no. 18. — P. 180602.
22. Vasin M. G. // *Physica A.* — 2015. — Vol. 431. — P. 18–28.
23. Chtchelkatchev N. M., Ryltsev R. E. // *Письма в ЖЭТФ.* — 2015. — Т. 102., № 10. — С. 732–738.
24. Yuan-Hui L., Gregory S. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* — 1974. — Vol. 38. — P. 703.
25. Møller K.B. et al. // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 122, no. 11. — P. 13–16.
26. Borodin O., Smith G. D., Henderson W. // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — Vol. 110, no. 34. — P. 16879–16886.
27. Bogatko S. A. // *Chem. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 565. — P. 148–150.
28. Yeh I.-C., Hummer G. // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — Vol. 108, no. 40. — P. 15873–15879.
29. Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Pankratov K.N., Shakun K.S. // *Ukr. J. Phys.* — 2015. — Vol. 60, no. 8. — P. 697–707.
30. Аникеенко А. В., Наберухин Ю. И. // *Письма в ЖЭТФ.* — 2017. — Т. 106, №. 5. — С. 269.
31. Аникеенко А. В., Маленков Г.Г., Наберухин Ю. И. // *Журн. структ. химии* — 2016. — Т. 57, №. 8. — С. 1760.



*Научное издание*

Орехов Максим Александрович

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук на тему:

Влияние локальных и коллективных флуктуаций на диффузию в жидкостях

Подписано в печать. Формат 60x90 1/16. Тираж 100 экз. Заказ 256.